

640,738

Copy for the designated Office (DO)

PATENT COOPERATION TREATY

33X1 6/2/97

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing 09 May 1996
(day/month/year) (09.05.96)Applicant's or agent's file reference
FP-4703PCTInternational application No.
PCT/JP95/01858

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHIWA, Sohta
NS Building
2-22, Tanimachi 2-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 540
JaponRECEIVED
SEARCHED
INDEXED
FILED
JUN 6 1997
18 SEPTEMBER 1995
(18.09.95)

IMPORTANT NOTIFICATION

1. The following indications appeared on record concerning: the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address BIOMATERIAL UNIVERSE, INC. 43-1, Higashikujo Minamimatsunoki-cho Minami-ku Kyoto-shi Kyoto 601 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: the person the name the address the nationality the residence

Name and Address BMG INCORPORATED 45, Higashikujo Minamimatsunoki-cho Minami-ku Kyoto-shi Kyoto 601 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:4. A copy of this notification has been sent to: the receiving Office the designated Offices concerned the International Searching Authority the elected Offices concerned the International Preliminary Examining Authority other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Y. Hamano Telephone No. (41-22) 730.91.11
--	--

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08F110/02, C08F2/54, A61L27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08F110/00-110/14, C08F2/00-2/60, A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-243634, A(日本石油株式会社), 24. 10月. 1987(24. 10. 87), 特許請求の範囲, 第6頁右上欄第13行-第6頁右下欄第3 行 & JP, 6-39499, B2	1-3, 4-8
Y	高分子学会編「高分子機能材料シリーズ(第9巻)医療機能 材料」, 20. 11月. 1990(20. 11. 90), 共立出版株式会社 P. 165-166	4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日
 の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 95

国際調査報告の発送日

12.12.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4 J 9 3 6 2

松井佳章

電話番号 03-3581-1101 内線

3457

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	高分子学会編「高分子新素材 One Point (第20巻) 医用 高分子材料」。 20. 2月. 1989 (20. 02. 89), 共立出版株式会社 P. 45-46	4
A	JP, 4-198201, A(株式会社 小松製作所), 17. 7月. 1992 (17. 07. 92), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3, 5-8

EP

US

特許協力条約
PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号	FP-4703PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知（様式PCT/ISA/220） 及び下記5を参照すること。
国際出願番号 PCT/JP 95/01858	国際出願日 (日.月.年) 18.09.95	優先日 (日.月.年) 21.09.94
出願人（氏名又は名称） 株式会社	バイオマテリアル・ユニバース	

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条（PCT18条）の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 請求の範囲の一部の調査ができない（第Ⅰ欄参照）。

2. 発明の単一性が欠如している（第Ⅱ欄参照）。

3. この国際出願は、タクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

この国際出願と共に提出されたもの

出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

この国際調査機関が替えたもの

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。

第Ⅲ欄に示されているように、法施行規則第47条（PCT規則38:2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第____図とする。 出願人が示したとおりである。

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

なし

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/01858

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08F110/02, C08F2/54, A61L27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08F110/00-110/14, C08F2/00-2/60, A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-243634, A(日本石油株式会社), 24. 10月. 1987 (24. 10. 87), 特許請求の範囲, 第6頁右上欄第13行—第6頁右下欄第3 行 & JP, 6-39499, B2	1-3, 4-8
Y	高分子学会編「高分子機能材料シリーズ(第9巻)医療機能 材料」, 20. 11月. 1990 (20. 11. 90), 共立出版株式会社 P. 165-166	4

 C欄の続きを参照する。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
 の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 11. 95	国際調査報告の発送日 12.12.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 松井佳章 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 9 3 6 2

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	高分子学会編「高分子新素材 One Point (第20巻) 医用 高分子材料」, 20. 2月. 1989 (20. 02. 89), 共立出版株式会社 P. 45-46	4
A	JP, 4-198201, A(株式会社 小松製作所), 17. 7月. 1992 (17. 07. 92), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3, 5-8

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 110/02, 2/54, A61L 27/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/09330
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01858		(43) 国際公開日 1996年3月28日(28.03.96)
(22) 国際出願日 1995年9月18日(18.09.95)		
(30) 優先権データ 特願平6/254564 1994年9月21日(21.09.94) JP		(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 バイオマテリアル・ユニバース (BIOMATERIALS UNIVERSE, INC.)[JP/JP] 〒601 京都府京都市南区東九条南松ノ木町43-1 Kyoto, (JP)		
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 玄 丞佑(HYON, Suong-Hyu)[無国籍/JP] 〒601 京都府宇治市宇治御廟29-13 Kyoto, (JP)		
岡 正典(OKA, Masanori)[JP/JP] 〒630 奈良県奈良市大宮町3-5-5-701 Nara, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIWA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		

(54) Title : ULTRAHIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE MOLDING FOR ARTIFICIAL JOINT AND PROCESS FOR PRODUCING THE MOLDING

(54) 発明の名称 人工関節用超高分子量ポリエチレン成形物およびその製造法

(57) Abstract

An ultrahigh-molecular-weight polyethylene molding for artificial joints, which has molecular or crystalline orientation, is lowly frictional and has an excellent wear resistance; and a process for producing the molding which comprises irradiating ultrahigh-molecular-weight polyethylene with a low-dose radiation to introduce a trace of cross-linking points into the molecular chain, melting the polymer at a high temperature near the melting point thereof, imparting compression deformation thereto, and solidifying the same by cooling.

本発明は、分子配向または結晶配向を有する人工関節用超高分子量ポリエチレン成形物およびその製造方法に關し、超高分子量ポリエチレンに低線量の放射線を照射することにより分子鎖中にごく微量の架橋点を導入し、その融点付近の高温で融解させたのち圧縮変形を与え、ついで冷却固化することによって低摩擦性で耐摩耗性に優れたポリエチレン成形物がえられる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	シリランカ	PT	ポルトガル	
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア	
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦	
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SDE	スードアン	
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	スウェーデン	
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	シンガポール	
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国	
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SZ	セネガル	
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	スワジランド	
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	TJ	チャード	
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	タジキスタン	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TR	トリニダード・トバゴ	
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TT	ウクライナ	
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MW	マラウイ	UA	ウガンダ	
CG	コンゴー	JP	日本	MX	メキシコ	UG	米国	
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジエール	US	ウズベキスタン共和国	
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ヴィエトナム	
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN		
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド			
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド			
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン					

(1)

明 紹 田 書

人工関節用超高分子量ポリエチレン
成形物およびその製造法技術分野

5 本発明は、分子配向または結晶配向を有する人工関節用に好適な超高分子量ポリエチレン成形物およびその製造法に関する。

背景技術

人工関節が開発され関節疾患に悩む患者に臨床応用されてから30年以上の歳月が経過した。そのあいだ、寝たきりの慢性関節リュウマチ患者が再び歩けることにより社会復帰することができ、社会福祉上で人工関節の与えた恩恵はきわめて大きい。しかし、一方で人工関節手術の合併症、とくに人工関節の“ゆるみ”の高い発生率や人工関節周囲の骨破壊にともなう再手術の必要性などの深刻な問題が生じている。

人工関節には人工股関節、人工膝関節および人工肘関節、人工指関節、人工肩関節などがある。これらの内で、人工股関節や人工膝関節には体重の数倍もの重力が付加されるため、高い力学的強度が要求される。そのため、現在の人工関節材料は、金属製やセラミック製の硬質材料および超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の軟質ソケットから構成されている。このソケットを構成するUHMWPEはポリテトラフルオロエチレンおよびポリカーボネートなどのような高分子材料と比べて耐

摩耗性には優れているものの、生体の関節軟骨が本来有している低摩耗性、衝撃荷重に対する応力緩和などの特性において劣り、また、UHMWPE製ソケットの摩耗粉に対してマクロファージが増生し、それにより発生する不良肉芽組織が骨吸収を起こすといった異物反応も深刻な問題となっている。
5

人工関節が開発されたあと、硬質材料については、たとえばセメントレス人工関節などのように、材質やデザインなどが改良されたものもあるが、軟質ソケット部分
10についてにはUHMWPEが採用されたというほかは約30年前からあまり進歩がない。そして、その人工関節が長期間使用され続けると、金属などの硬質材料とソケットのUHMWPEとの摩擦によりポリエチレンの摩耗粉が無数に生じてくる。その摩耗粉が惹起する異物肉芽組織による骨破壊を考慮に入れると、耐摩耗性のさらなる向上は不可欠である。そのUHMWPEの摩耗を減じる試みとしては、硬質材料の選択とUHMWPEの改良が考えられる。UHMWPEの改良のために、超高線量のγ線照射が試みられたが、摩耗係数は上昇し、摩耗量も
15減少しないことが明らかとなった。また、UHMWPEの分子量をさらに高めるなどの改良がなされて現在のUHMWPEは重量平均分子量が約500万～800万にも高められてきたが、それ以上の超高分子量のものの製造は困難であり、また、たとえ1000万の重量平均分子量のものが合成できたとしても力学的性質の飛躍的な向上は望み薄である。このように、UHMWPEの化学的改質法による力学的性質の向上は限界に達しているものと考えられ、より耐摩耗性で低摩擦のUHMWPE成
20
25

形物をうることは難しいと考えられる。

1930年代にデュポン社のカローザスが世界ではじめて合成繊維であるナイロンを開発し、工業的に大きく貢献したのは周知の事実である。この合成繊維の力学的物性を高める手段としては、繊維軸方向への一軸延伸法が工業的に実施されている。また、フィルムやシートの強度の向上のためには二軸延伸法や圧延法が工業的に実施されている。これらの方方法は、分子または結晶に一軸配向または二軸配向をもたせることによって力学的性質を顕著に増大させる方法である。

このように、力学的性質を向上させるためには構造中の分子または結晶に配向をもたせることが考えられるが、ブロック状の大きな成形物中の分子または結晶に配向をもたせるのは、現在の技術では到底不可能であり、その方法は容易には考えられない。

そこで本発明者らは、化学的な改質法ではなく、物理的な改質法によって最終成形物に分子配向または結晶配向を導入することにより、低摩擦の成形物をうること、および耐摩耗性の改良を試みた。

日本国内はもとより国外ですらこのような試みは全くされておらず、人工関節ポリエチレン成形物中に分子配向または結晶配向を付与するアイデアはまさに独創性があり、本発明が実施されれば世界中の人工関節に適用されることが確実となる。また、過去30年間問題となってきた欠点が改良される革命的な技術改革となるであろう。

本発明は、分子配向または結晶配向を有する人工関節用超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）成形物および該UHMWPE成形物からなる人工関節に関する。

この分子配向または結晶配向を有するUHMWPE成形物は、原料UHMWPE成形物に低線量の高エネルギー線を照射して高分子鎖中にごく微量の架橋点を導入して軽度に架橋させ、ついで該架橋UHMWPE成形物を圧縮変形可能な温度に加熱したのち圧縮変形し、その変形状態を保ったまま冷却することによりえられる。

本発明の分子配向または結晶配向を有するUHMWPE成形物（以下、「配向UHMWPE成形物」という）は低摩擦でかつ摩耗性が格段に向上したものであり、配向UHMWPE成形物からなる人工関節はスムーズな滑性を有し、摩耗量が低減したものである。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明の配向UHMWPE成形物は、その成形物内に分子配向または結晶配向を有するものである。成形物内に分子配向を有するとは、高分子鎖が圧縮方向に垂直に、すなわち分子鎖の流動方向に配向することであり、結晶配向を有するとは、ポリエチレン結晶の（200）および（110）面等が圧縮面に対して平行な方向に配向すること、すなわち結晶面配向することである。またこれらの配向を有することは複屈折の測定、赤外線吸収スペクトルおよびX線回折により知ることができる。そして、これらの配向をもつことにより成形物の摩擦係数が小さくなり、かつ摩耗量も減る。また、他の機能的性質、たとえば引張強度、引張モジュラスが向上し、密度

および熱的性質（融点、融解熱）なども向上する。

本発明の配向 UHMWPE 成形物は、前記のように、原料 UHMWPE に高エネルギー線を照射し、加熱して圧縮成形後、冷却固化してえられる。

5 原料 UHMWPE としては重量平均分子量が 200 万～800 万、好ましくは 500 万～700 万のものを用いる。このものの融点は約 136～139 ℃である。原料 UHMWPE は通常ブロック状のものを用いるが、ロッド状であってもよい。

10 照射する高エネルギー線としては γ 線や X 線などの放射線をはじめ、電子線、中性子線などのあらゆる高エネルギー線があげられるが、照射装置の汎用性と材料への透過性の点から γ 線が優れている。この高エネルギー線照射は UHMWPE の分子鎖に架橋点を生成させ、分子間を橋かけさせるために行なう。架橋密度は大きな弾性変形を保証するとともに、結晶化を妨げない程度のごく微量、たとえば 1 分子あたり 0.1～10 個、特に 1～2 個の架橋点をもつようにするのが好ましい。

照射雰囲気は、酸素が存在すると分解（切断）も同時に生ずるために好ましくなく、したがって真空中または N_2 やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気が好ましい。雰囲気温度は室温でもよいが、結晶転移点（80 ℃）以上の高温でもよい。

照射線（エネルギー）量は非常に重要である。照射線量が高すぎるばあい、架橋密度が高くなり、後工程で与える変形量を大きくすると架橋構造が破壊されてしまう。そして、たとえ融解状態にしても所望の分子配向または結晶配向をうるために必要な程度の弾性変形を与

ることができず、結果として変形の程度を小さくせざるをえず、成形物中の分子鎖に必要な分子配向または結晶配向がえられなくなってしまう。一方、照射線量が低すぎると未照射のままで、UHMWPE成形物に融解状態で変形を与えたとき、粘性流動のため分子鎖が引き伸ばされず流動して塑性変形してしまい、結果として分子配向または結晶配向がえられない。好ましい照射線（エネルギー）量は前記の架橋密度を与える量であり、放射線では0.01～5.0MR、好ましくは0.1～3MRである。

高エネルギー線を照射してわずかに架橋したUHMWPE成形物は、架橋しているために重量平均分子量が無限大であり、融点はあまり変化せず、136～139℃である。

つぎにこのわずかに架橋したUHMWPE成形物を圧縮変形可能な温度にまで加熱する。圧縮変形可能な温度とは、架橋UHMWPEの融点付近か融点以上の温度であり、具体的には融点マイナス50℃から融点プラス80℃である。好ましくは融点以上、とくに160～220℃、さらに好ましくは180～200℃の温度に加熱し、完全に融解させるのが最も適している。しかし、融点付近、たとえば100～130℃でも圧縮変形を与えることができる。完全に融解させると架橋UHMWPE成形物はゴム状態となってゴム弾性を有し、圧縮変形が容易になる。

圧縮変形は用途に応じた金型中でまたはホットプレス機を用い前記の温度に加熱しながら30～200kgf/cm²、通常50～100kgf/cm²の圧力下に行

なう。圧縮の程度はブロック状の成形物のばあい、元の厚さの $1/3 \sim 1/10$ 程度で充分である。本発明における架橋 UHMWPE 成形物の変形は、分子鎖がわずかに架橋しているのでゴム弾性変形となり、分子鎖が伸びて必要な分子配向をえてそのまま冷却し結晶化すると結晶配向がえられる。一方、未架橋すなわち未照射 UHMWPE 成形物ではその融点以上の温度で加熱圧縮すると流動変形してしまい、分子配向または結晶配向はえられない。

つぎに、前記のように圧縮変形により分子配向または結晶配向をえた UHMWPE 成形物を、その変形状態を保ちながら冷却して固化する。固化するまでに変形状態を解除すると、溶融圧縮変形であるために、伸びた分子鎖が応力緩和されて元に戻る。つまり、UHMWPE 成形物中の分子配向または結晶配向が瞬時に緩和されてしまう。したがって、固化するまで変形状態を解除してはならない。

冷却方法としては自然放冷のほか水冷および空冷などのような急冷などがあり、室温まで、好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 付近まで冷却する。さらに、冷却速度は最終的にえられる成形物の結晶性、とくに結晶化度に大きく影響を与えるので、優れた力学的性質をうるために $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で等速で冷却するのがよい。なお固化の完了は圧力ゲージの減少（結晶化完了後は体積が収縮する）によって確認することができる。

また、圧縮変形させた UHMWPE 成形物をすぐに冷却することなく、変形状態を保ったまま $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 付近で $1 \sim 20$ 時間、

好みしくは 5 ~ 10 時間等温結晶化を行なったのちに、室温、好みしくは 40 °C まで冷却し、固化してもよい。等温結晶化を行なうことは、結晶化度が大きくなり、かつ力学的性質が向上するという点で優れている。等温結晶化後の冷却は特に限定されないが、1 °C / 分の速度での冷却が好みしい。

冷却固化してえられた、分子配向または結晶配向を有する UHMWPE 成形物の融点は 135 ~ 155 °C である。

以上のようにしてえられた圧縮変形成形物から、切削などにより人工関節用ソケットに成形することもできるが、凸形と凹形のような形状の金型を用いての圧縮変形による金型成形も可能である。また、圧縮変形成形物の切削によりえられた人工関節用 UHMWPE 成形物に、さらにチタン、ジルコニウム、鉄、モリブデン、アルミニウムおよび／またはコバルトなどの金属イオンの注入することにより、表面硬度をさらに補強してもよい。

以下に製造例および実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

20 製造例 1 ~ 3

重量平均分子量約 600 万、融点：138 °C の UHMWPE ブロック体（厚さ 3 cm、幅 5 cm、長さ 5 cm）をガラスアンプルに入れ真空下で減圧（ 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg）したのちガラスをシールした。このガラスアンプルに 25 °C でコバルト 60 からの γ 線を 0.5 MR 照射した。ついで、この放射線照射 UHMWPE ブロック体（融点：138 °C、重量平均分子量：無限大）をガラスアンプルから取り出し、ホットプレスを用いて

200°CでUHMWPEを完全に溶解させたあと、圧力50kgf/cm²をかけ元の厚さの1/3、1/4.5および1/6にまで圧縮し、その変形状態を保持したまま自然放冷により室温まで冷却した。

5 比較製造例1～3

製造例1～3で用いた原料UHMWPEブロック体を未照射のまま同じようにホットプレスを用いて200°Cで完全に溶解させたあと、元の厚さの1/3、1/4.5および1/6にまで圧縮し、その変形状態を保持した10まま自然放冷により室温まで冷却した。

製造例4～6

製造例1においてγ線の照射線量を1.0MR、1.5MRおよび2.0MRに変えたほかは同様にして1/3の厚さまで圧縮変形し、放冷して照射UHMWPE成15形物をえた。1.0MR照射物、1.5MR照射物および2.0MR照射物の重量平均分子量はそれぞれ無限大であり、融点は138°Cとほとんど一定であった。

製造例7

製造例1においてγ線照射(0.5MR)後、130°Cに加熱し200kgf/cm²の圧力下に5分間かけて1/3まで圧縮変形したほかは同様にして照射UHMWPE成形物をえた。

製造例8

製造例1において、圧縮成形後120°Cで10時間等25温結晶化を行なったのち放冷したほかは同様にして照射UHMWPE成形物をえた。

実施例1

製造例1～8および比較製造例1～3でそれぞれえら

れた U H M W P E 成形物から、厚さ 7 m m 、直径 7 m m の試験片を切削により作製し、以下のように摩擦力および摩耗量を測定して摩擦係数および摩耗係数を評価した。

5 試験装置および試験条件：試験には京都大学生体医療工学研究センター製の一方向型 Pin - On - Disc 摩擦摩耗試験機を用いた。

一方向型試験機は、時計回りの方向に回転するセラミックディスク面に試験片をアーム式荷重法により押しつけるものである。荷重はアームの一端に重りを取り付けることより変えることが可能である。ディスクの回転は、インバータ制御モーターの回転によりベルトを介してベアリングに伝達されるようになっている。試験速度は 5 0 m m / s に設定した。また、すべての試験は生理食塩水 5 0 m l 中で 4 8 時間行ない、液体の温度は 2 5 ± 2 °C に保った。

摩擦力と摩耗量の測定方法：摩擦力は、試験機アーム部に取り付けたレバー式動力計で測定した。摩擦力はペンレコーダにより経時的に記録した。試験結果（表 1 ）に示した摩擦係数は、摩擦距離 8 6 4 0 m （試験開始 4 8 時間後）のものとする。

摩耗量は回転するジルコニア製ディスクを 1 M P a で圧迫し、試験片の厚さの減少を非接触型静電容量変位計により測定し評価した。

試験は各荷重条件に対し各試験片とも 3 回試験を行ない、その平均値で摩擦係数および摩耗係数を求めた。このばあい、ジルコニア製ディスクの表面を

(11)

意図的に R_a : 0.2 ~ 0.3 の粗面として 48 時間後に摩耗量を測定した。

摩耗係数と摩擦係数はドーソン (Dowson) らの式にしたがって求めた。

5 摩耗係数 (W F) = 摩耗量 (mm^3) /
{ 荷重 (N) × 滑動距離 (m) }

摩擦係数 (C F) = 摩擦力 (N) / 荷重 (N)

結果を表 1 に示す。未照射試料では、変形時の圧縮比 (元の厚さ / 圧縮変形後の厚さ) 3 で摩耗係数 (W F) 10 が $1.5.3 \times 10^{-7}$ 、圧縮比 4.5 で W F が $1.6.4 \times 10^{-7}$ 、圧縮比 6 で W F が $1.4.9 \times 10^{-7}$ とほとんど差がなかった。しかし、0.5 M R 照射試料では、圧縮比 3 で W F が 9.07×10^{-7} 、圧縮比 4.5 で W F が 2.78×10^{-7} 、圧縮比 6 で W F が 5.31×10^{-8} 15 と顕著な減少が認められた。

実施例 2

製造例 3 および比較製造例 3 でえられた U H M W P E 成形物の物性を表 2 に示す。

融解熱および融点は、(株) 島津製作所製の D S C - 20 50 を用い、 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ の昇温速度で測定した。また、引張り強度および弾性率は、(株) 島津製作所製のオートグラフ - 100 を用い、 $100\% / \text{min}$ の引張り速度にて測定した。

表 2 に示されるように、比較製造例 3 の未照射試験からえられた U H M W P E 成形品に比べて、製造例 3 の 0.5 M R 照射試験からえられた U H M W P E 成形品の密度および融点が高くなり、引張り強度および弾性率が増す。とくに、融点は 138.0°C から 149.5°C に

(12)

まで高くなる。

表 1

製造例	照射線量 M.R	圧縮変形		冷却	摩擦係数 (W.F)	摩擦係数 (C.F)
		温 度 (℃)	压 缩 比			
1	0. 5	200	3	放冷	9. 07 × 10 ⁻⁷	0. 11
2	0. 5	200	4. 5	放冷	2. 78 × 10 ⁻⁷	0. 08
3	0. 5	200	6	放冷	5. 31 × 10 ⁻⁸	0. 03
4	1. 0	200	3	放冷	7. 35 × 10 ⁻⁷	0. 04
5	1. 5	200	3	放冷	4. 62 × 10 ⁻⁷	0. 02
6	2. 0	200	3	放冷	8. 31 × 10 ⁻⁸	0. 01
7	1. 0	130	3	放冷	9. 64 × 10 ⁻⁷	0. 12
8	1. 0	200	3	120℃10時間 等温結晶化後 放冷	2. 53 × 10 ⁻⁸	0. 01
比較製造例						
1	-	200	3	放冷	15. 3 × 10 ⁻⁷	0. 14
2	-	200	4. 5	放冷	16. 4 × 10 ⁻⁷	0. 15
3	-	200	6	放冷	14. 9 × 10 ⁻⁷	0. 12

(13)

表 2

試 料	密 度 (g/cm ³)	融解熱 (cal/g)	融 点 (°C)	引張り強度 (kg/cm ²)	弾性率 (kg/cm ²)
比較 製造例3	0. 931	31. 6	138. 0	0. 3×10 ³	1. 36×10 ⁴
製造例3	0. 948	39. 2	149. 5	1. 3×10 ³	1. 95×10 ⁴

産業上の利用可能性

本発明によりえられる人工関節用超高分子量ポリエチレン成形物は、該成形物中に分子配向あるいは結晶配向を有し、低摩擦で耐摩耗性に優れ、人工関節のソケットとして使用することができる。

さらに、本発明の人工関節用超高分子量ポリエチレン成形物は、人工股関節用のソケット（人工臼蓋）、人工膝関節用ソケット（人工臼）、および人工肘関節用ソケットなどに使用することができ、そのほか、医療用のみでなく低摩擦で耐摩耗性を有するという特性を活かした工業用材料としても応用できる。

請求の範囲

1. 分子配向または結晶配向を有する超高分子量ポリエチレン成形物。
2. 分子配向または結晶配向を有する超高分子量ポリエチレンがわずかに架橋されている請求の範囲第1項記載の成形物。
3. 分子配向または結晶配向を有する超高分子量ポリエチレン成形物の融点が 135 ~ 155 °C のものである請求の範囲第1項または第2項記載の成形物。
4. 請求の範囲第1 ~ 3項のいずれかに記載の成形物からなる人工関節。
5. 超高分子量ポリエチレン成形物に高エネルギー線を照射して分子鎖中にごく微量の架橋点を導入してわずかに架橋させ、ついで該架橋超高分子量ポリエチレン成形物を圧縮変形可能な温度に加熱したのち圧縮変形し、その変形状態を保ったまま冷却することからなる分子配向または結晶配向を有する超高分子量ポリエチレン成形物の製造法。
6. 高エネルギー線が放射線であり、照射線量が 0.01 ~ 5.0 M R である請求の範囲第5項記載の製造法。
7. 圧縮変形可能な温度が架橋超高分子量ポリエチレンの融点マイナス 50 °C から融点プラス 80 °C の範囲の温度である請求の範囲第5項または第6項記載の製造法。
8. 照射前の超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量が 200 万 ~ 800 万である請求の範囲第5項、第6

(15)

項または第7項記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F110/02, C08F2/54, A61L27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F110/00-110/14, C08F2/00-2/60, A61L27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-243634, A (Nippon Oil Co., Ltd.), October 24, 1987 (24. 10. 87), Claim, line 13, upper right column to line 3, lower right column, page 6 & JP, 6-39499, B2	1-3, 4-8
Y	Edit by Polymer Society "Polymer Functional Material Series (Vol. 9) Medical Treatment Functional Material", November 20, 1990 (20. 11. 90), Kyoritsu Shuppan K.K. P. 165-166	4
Y	Edit by Polymer Society "Polymer New Material One Point (Vol. 20) Medical Polymer Material" February 20, 1989 (20. 02. 89), Kyoritsu Shuppan K.K., P. 45-46	4
A	JP, 4-198201, A (Komatsu Ltd.), July 17, 1992 (17. 07. 92), Claim (Family: none)	1-3, 5-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 21, 1995 (21. 11. 95)

Date of mailing of the international search report

December 12, 1995 (12. 12. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.